

328783



328783

M E M O R I A D E S C R I P T I V A
DE UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA,
A FAVOR DE UCB (UNION CHIMIQUE-CHEMISCHE BEDRIJVEN) DE
NACIONALIDAD BELGA, RESIDENTE EN SAINT-GILLES-LEZ-BRUXE-
LLES (BELGIQUE), 4 CHAUSSEE DE CHARLEROI, BELGICA,

s o b r e

"PROCEDIMIENTO DE HIDRODIMERIZACION DE COMPUESTOS
ACRILICOS"



El presente invento se refiere a un nuevo procedimiento de hidrodimerización de compuestos acrílicos, y más concretamente a la preparación de adiponitrilo a partir de acrilonitrilo.

- 5.- Existen muchas clases de procedimientos de hidrodimerización del acrilonitrilo en adiponitrilo, ya sea por electrolisis directa, por medio de una amalgama de un metal reductor, o por medio de un metal reductor dividido finamente, o por completos organometálicos. Este invento se refiere a
- 10.- la segunda clase de estos métodos.

- En 1949, quedó indicado ya un procedimiento de hidrodimerización del acrilonitrilo por medio de la amalgama de sodio (O. Bayer, Angew. Chemie, 61 (1949), 238); sin embargo, en rendimiento en adiponitrilo en relación con el acrilonitrilo utilizado solamente era del 5 por ciento. Igualmente ha sido propuesta la amalgama de magnesio en presencia de una solución metanólica (U.S.P.2.439.308) pero el rendimiento de adiponitrilo en relación con el acrilonitrilo utilizado es igualmente insignificante. Más recientemente, (Knunyants y Vyazankin, Doklady Akad. Nauk SSR 113 (1957), 112-15), este rendimiento fué aumentado al 60 por ciento tratando una solución de acrilonitrilo en ácido clorhídrico al 20 por ciento con amalgama de potasio.
- 15.-
- 20.-

- Después se han hecho otras propuestas para mejorar el método de Knunyants (10 c. cit), a saber, la utilización de por lo menos 0,5 mol de metal alcalino o alcalino-terroso por mol de acrilonitrilo (pat. Canadiense 649.789; rendimiento de por lo menos el 85 por ciento con relación al acrilonitrilo consumido), la adición de un inhibidor de polimerización, de una sal de un metal de transición y de acetona (patente fran-
- 25.-
- 30.-



cesa 1.289.071; rendimiento en adiponitrilo con relación al acrilonitrilo utilizado llegando al 75 por ciento), y la adición de varias sales metálicas para aumentar la razón adiponitrilo/propionitrilo (patente belga 644.877).

5.- En alguna de las referencias citadas no siempre es cuestión de rendimiento en adiponitrilo en razón de la cantidad de metal alcalino o alcalino-terroso consumido.

10.- Así pues, en el curso de una hidrodimerización de acrilonitrilo en medio acuoso ácido, se producen reacciones secundarias importantes, especialmente una liberación de hidrógeno por reacción del metal reductor con el ácido presente en el medio de reacción y una reducción del acrilonitrilo en propionitrilo.

15.- La primera de estas reacciones es en este punto importante para los procedimientos descritos en las referencias antes citadas que, en las condiciones más favorables de reacción, con el máximo del 30 por ciento del metal reductor, se utilizan para la hidromerización del acrilonitrilo en adiponitrilo; es decir, que más del 70 por ciento se consume para formar hidrógeno. Como la amalgama de metal alcalino o alcalino-terroso se produce por electrolisis, hay que tener en cuenta el coste de la energía eléctrica necesaria para su producción y el suplemento de inversión necesario para el débil rendimiento con relación al metal reductor.

20.- Así, en los procedimientos antes citados, el rendimiento de adiponitrilo con relación a la energía eléctrica consumida para la preparación de la amalgama es del 30 por ciento como máximo. En la exposición que sigue, se emplea la expresión "rendimiento energético" para representar esta noción.

30.- La segunda reacción secundaria más arriba en



cuestión, a saber la reducción del acrilonitrilo en propionitrilo, tiene igualmente su importancia. En efecto, como el adiponitrilo constituye el producto deseado, se trata de buscar las condiciones operativas que den una razón adiponitrilo/propionitrilo tan elevada como sea posible.

5.-

Como se verá después, el procedimiento del presente invento permite mejorar el rendimiento energético de la hidrodimerización del acrilonitrilo en adiponitrilo con relación al acrilonitrilo y una razón adiponitrilo/propionitrilo elevada.

10.-

Conforme el presente invento, el procedimiento de hidrodimerización de compuestos acrílicos por la acción de una amalgama de un metal alcalino o alcalino-terroso en presencia de un ácido mineral u orgánico se caracteriza porque se opera en un medio reactivo de consistencia líquida comprendiendo el compuesto acrílico, por lo menos una amida, y eventualmente, agua, siendo la concentración en ácido suficientemente débil para evitar la formación de hidrógeno y limitar la del producto hidrogenado de dicho compuesto acrílico.

15.-

20.-

Por compuestos acrílicos se entienden el acrilonitrilo y el metacrilonitrilo, los ésteres acrílicos y metacrílicos, la acrilamida, la metacrilamida y sus mezclas.

25.-

Dada la importancia comercial del adiponitrilo, el invento se describe refiriéndose más particularmente a la hidrodimerización del acrilonitrilo en adiponitrilo, pero quedando entendido que el procedimiento es de mayor alcance como se muestra especialmente en los ejemplos doce a dieciséis posteriores.

30.-

En consecuencia, según uno de sus aspectos, el invento se refiere a un procedimiento de hidrodimerización



- del acrilonitrilo en adiponitrilo por la acción de una amalgama de un metal alcalino o alcalino-terroso en presencia de un ácido mineral u orgánico, caracterizado porque se opera en un medio reactivo de consistencia líquida que comprende
- 5.- el acrilonitrilo, por lo menos una amida y, eventualmente, agua, siendo la concentración en ácido suficientemente débil para evitar la formación de hidrógeno y limitar la de propionitrilo.
- Al aplicar las medidas propuestas en el presente
- 10.- invento, el rendimiento en adiponitrilo con relación al acrilonitrilo consumido llega por lo menos al 65 por ciento y puede elevarse a más del 90 por ciento, mientras que el rendimiento en adiponitrilo con relación al metal alcalino o alcalino-terroso consumido (rendimiento energético) es del
- 15.- 60 por ciento como mínimo y puede sobrepasar el 90 por ciento. La cantidad de metal consumida por formación de hidrógeno gaseoso es siempre inferior al 10 por ciento y es, frecuentemente, nula. A conocimiento de la solicitante, jamás se han obtenido tales rendimientos energéticos hasta el presente
- 20.- en los procedimientos de hidrodimerización en los que la fuente de adiponitrilo es exclusivamente el acrilonitrilo, lo que demuestra el progreso y el interés económico aportados por el presente invento. Además, la razón adiponitrilo/propionitrilo es muy favorable: Se sitúa entre 20/1 y 50/1 y puede
- 25.- incluso llegar y sobrepasar 100/1.

En la exposición que sigue, se designa como "mezcla de reacción" o "mezcla" al medio reactivo, con la excepción de la amalgama alcalina o alcalino-terrosa.

- 30.- Por amalgama alcalina e alcalino-terrosa, se entienden las amalgamas de mercurio con los metales del



grupo I_A y II_A del sistema periódico de los elementos, siendo el metal preferido el potasio. La concentración del metal alcalino o alcalino-terroso en la amalgama no es crítica y puede variar entre el 0,01 y el 0,5 por ciento en peso.

- 5.- No hay objeción, en principio, a operar fuera de estos límites. No obstante, por debajo de la concentración del 0,01 por ciento, hay que emplear cantidades extraordinariamente importantes de mercurio, mientras que es difícil actualmente preparar amalgamas industriales que contengan más del 0,5 por ciento de peso del metal amalgamado.
- 10.-

La razón molar potasio/acrilonitrilo se determina por la tasa de conversión/deseada del acrilonitrilo. Como la formación del propionitrilo consume dos veces más potasio que la del adiponitrilo por mol de acrilonitrilo transformado, puede resultar necesario, para conversiones elevadas, por ejemplo del orden del 90 por ciento y más y en el caso en que se acepte la formación de una cantidad débil de propionitrilo, utilizar una razón molar potasio/acrilonitrilo superior a la unidad. No obstante, interesa, para conversar un buen rendimiento energético, no sobrepasar un valor de 1,5 con preferencia 1,1.

15.-

20.-

- De conformidad con el invento, se utiliza, por lo menos, una amida, para que, en las condiciones de la reacción, la mezcla de reacción sea de consistencia líquida. Se utilizan con preferencia las amidas de los ácidos carboxílicos, substituídas o no sobre nitrógeno, como por ejemplo la formamida, la N,N-dimetilformamida, la acetamida, la N,N-dimetilacetamida, la propionamida, etc. Igualmente se pueden utilizar sulfamidás como la p-tolueno-sulfamida, amidás ácidas minerales, como por ejemplo la hexametilfosforamida, etc. La amida
- 25.-
- 30.-



preferida es la formamida, producto costoso y fácilmente accesible. La cantidad de amida utilizada representa del 10 al 95 por ciento de peso de la mezcla de reacción, con preferencia del 20 al 90 por ciento. En lugar de una sola

5.- amida, se puede utilizar una mezcla de dos o más amidas. Igualmente se puede mejorar la solubilidad de las amidas en la mezcla utilizando un disolvente auxiliar, por ejemplo dioxano.

10.- El ácido, mineral u orgánico, puede utilizarse puro o en solución. La cantidad utilizada es frecuentemente estequiométricamente equivalente a la cantidad de metal alcalino o alcalino-terroso consumido en la reacción. Sin embargo, a fin de evitar el desprendimiento de hidrógeno, lo que disminuye el rendimiento energético, es necesario que

15.- la concentración en ácido en la mezcla de reacción esté entre 0,1 y 100 meq. (meq = miliequivalente) por litro. Cuando el contenido en ácido es inferior a 0,1 meq/litro, el riesgo de reacciones secundarias, tales como la polimerización del acrilonitrilo y reacciones de cianoetilación diversas, aumenta, mientras que más allá del límite superior, el desprendimiento de hidrógeno se hace importante.

20.- En efecto, cuando se opera dentro de los límites citados, no se forman más que pequeñas cantidades de los productos a punto de ebullición elevado (productos de cianoetilación y de polimerización). Por otra parte, el desprendimiento de hidrógeno es inferior al 10 por ciento (en moles por equivalente de metal alcalino o alcalino-terroso) y frecuentemente es nulo.

25.- Se puede utilizar un ácido mineral como el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico, el ácido nítrico, el

30.-



ácido fosfórico, el ácido fluorhídrico, el ácido bromhídrico, etc, o bien un ácido orgánico mono- o policarboxílico, tal como el ácido fórmico, el ácido acético, el ácido propiónico, el ácido oxálico, el ácido tartárico, etc.

- 5.- La concentración de acrilonitrilo en la mezcla inicial está comprendida entre el 1 y el 80 por ciento por peso, de preferencia entre el 5 y el 60 por ciento de peso. En los ensayos en serie se puede mantener durante toda la operación una concentración de acrilonitrilo tan débil como el 5 por ciento.
- 10.- Se puede admitir cierta cantidad de agua en la mezcla de reacción. Así, su concentración puede variar entre 0 y 50 por ciento en peso, con preferencia entre 0 y 10 por ciento.
- 15.- La técnica de acrilonitrilo utilizada en la reacción de hidrodimerización de conformidad con el invento, es un producto que contiene un inhibidor de polimerización para asegurar su estabilidad al ser almacenado. La cantidad de inhibidor así añadida a este producto es suficiente para evitar la formación de polímeros en condiciones operatorias.
- 20.- No obstante, se puede añadir una cantidad suplementaria de inhibidor de polimerización al acrilonitrilo, por ejemplo de hidroquinona o su éster metílico, de para-t-butyl-catecol, de alfa-amino-antraquinona, de fenotizona, etc. Esta cantidad suplementaria de inhibidor puede variar entre 0,01 y 1 por ciento en peso del acrilonitrilo. El acrilonitrilo utilizado puede ser un producto comercial o puede contener acetonitrilo, por ejemplo, cuando se toma directamente en el circuito de purificación de una unidad de síntesis a partir de propileno, de amoníaco y de aire.
- 25.-
- 30.-



En el curso de la hidrodimerización del acrilonitrilo, la temperatura está comprendida entre 0 y 50°C y se sitúa de preferencia entre 10 y 30°C.

5.- El procedimiento del invento puede ser ejecutado según un método discontinuo, semicontinuo o totalmente continuo. Ofrece la ventaja de que los productos de hidrodimerización son fácilmente aislables y recuperables por los métodos usuales, entre otros por destilación y por extracción.

10.- El procedimiento del invento no es tributario de ningún aparato determinado para su realización. Puede servir cualquier aparato que asegure un contacto íntimo, entre la amalgama del metal reductor y la mezcla de reacción.

15.- Para los ensayos objeto de los ejemplos, el reactor está constituido por un tubo vertical dotado de anillos Rasching y rodeado de un manguito destinado a asegurar la termoestabilidad de la mezcla reactiva. Esta circula continuamente en ciclo cerrado por medio de una bomba. La amalgama de mercurio se introduce por la parte superior del tubo y se divide en gotitas. En cuanto al mercurio usado, se derrama

20.- por la parte inferior del reactor. El revestimiento se puede suprimir cuando uno de los productos de la reacción precipita en estado sólido durante la reacción (cloruro de potasio, sulfato de potasio, acetato de potasio, etc). El ácido de neutralización se introduce por medio de una bomba dosificadora en la mezcla de reacción en circulación.

25.-

30.- La concentración de ácido se controla midiendo la diferencia de potencial existente entre un electrodo de vidrio sumergido en el medio de reacción y un electrodo al calomel saturado. Los milivoltios medidos se convierten en



concentraciones de ácido (miliequivalentes de ácido por litro de mezcla de reacción) con ayuda de una curva de contraste.

- 5.- En los ejemplos que siguen, se entiende por conversión la proporción de reactivo consumido con relación a la cantidad utilizada, y por rendimiento la proporción de producto formado con relación al reactivo efectivamente consumido. Debe quedar entendido, por otra parte, que los ejemplos se dan únicamente a modo de ilustración y que no limitan en absoluto el invento.
- 10.-

Ejemplo I

En el aparato antes descrito, que contiene una solución constituida inicialmente por 27,5 gs de acrilonitrilo (9,8 por ciento por peso) 5,5 gs de ácido acético, 27,5 gs de agua, 0,275 gs de hidroquinona y 220 gs de formamida, se hacen pasar 11,84 Kgs de amalgama de potasio conteniendo 17,08 gs de potasio (amalgama al 0,144 por ciento de potasio). La temperatura se mantiene a 20°C y se añade al mismo tiempo que la amalgama, una cantidad estequiométricamente equivalente de ácido acético glacial, de tal manera que la concentración de ácido sea de 7 miliequivalentes/litro en el curso de la reacción.

15.-

20.-

La operación dura 90 minutos.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

- | | | |
|------|--|-------|
| 25.- | Conversión del acrilonitrilo | 82,0% |
| | Conversión de potasio | 100 % |
| | Rendimiento en adiponitrilo con relación al acrilonitrilo | 69,5% |
| | Rendimiento en adiponitrilo con relación al potasio | 68,0% |
| | Rendimiento en propionitrilo con relación al acrilonitrilo | 12,4% |
| 30.- | Rendimiento en propionitrilo con relación al potasio | 26,0% |



Valor de la razón ponderal adiponitrilo/propionitrilo	5,5%
Hidrógeno gaseoso producido	2,05%

Ejemplo 2

5.- En este ejemplo se disminuye el contenido de agua en la mezcla de reacción.

Se introduce en el reactor una mezcla que contenga inicialmente 23,0 gs de acrilonitrilo (9,9% por peso), 4,6 gs de ácido acético glacial, 1,5 gs de agua, 0,23 gs de hidroquinona y 205,5 gs de formamida. Después se hacen pasar 14,66

10.- Kgs de amalgama de potasio conteniendo 19,5 gs de potasio (amalgama al 0,113 por ciento de potasio). La temperatura se mantiene constantemente a 20°C y se añade, al mismo tiempo que la amalgama, la cantidad estequiométricamente equivalente de ácido acético glacial para mantener la concentración de

15.- ácido de la mezcla en 10 meq/litro. La operación dura 90 minutos.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Conversión de acrilonitrilo	91 %
Conversión de potasio	100%
20.- Rendimiento en adiponitrilo con relación al acrilonitrilo	76%
Rendimiento en adiponitrilo con relación al potasio	60%
Rendimiento en propionitrilo con relación al acrilonitrilo	20,3%
Rendimiento en propionitrilo con relación al potasio	32,0%
Valor de la razón ponderal adiponitrilo/propionitrilo	3,7%
25.- Hidrógeno gaseoso producido	3,3%

Ejemplo 3

En este ejemplo se opera en ausencia de agua y se aumenta la proporción de acrilonitrilo en la mezcla de reacción.

30.- A este efecto, la mezcla tratada contiene



inicialmente 96,0 gs de acrilonitrilo (34,3 por ciento en peso). 5,5 gs de ácido acético glacial y 179,0 gs de formamida.

No se añade inhibidor suplementario. La hidrodimerización se efectúa con 12,34 Kgs de amalgama de potasio conteniendo

- 5.- 17,25 gs de potasio (amalgama al 0,1395 por ciento de potasio). Como en los ejemplos precedentes, la temperatura se mantiene constantemente en 20°C y se añade, al mismo tiempo que la amalgama, una cantidad estequiométricamente equivalente de ácido acético glacial para mantener la concentración
- 10.- de ácido de la mezcla en 1 meq/litro. La operación dura 90 minutos.

Se obtienen los siguientes resultados:

	Conversión de acrilonitrilo	21,9%
	Conversión de potasio	100%
15.-	Rendimiento en adiponitrilo con relación al acrilonitrilo	83%
	Rendimiento en adiponitrilo con relación al potasio	74,2%
	Rendimiento en propionitrilo con relación al acrilonitrilo	8,3%
	Rendimiento en propionitrilo con relación al potasio	14,45%
	Valor de la razón ponderal adiponitrilo/propionitrilo	10%
20.-	Hidrógeno gaseoso producido	1,4%

Ejemplo 4

En este ejemplo se reemplaza el ácido acético por ácido clorhídrico gaseoso (1,5 meq/litro). Las cantidades puestas en juego inicialmente son 27,5 gs de acrilonitrilo

- 25.- (10 por ciento de peso), 27,5 gs de agua y 220 gs de formamida. No se añade inhibidor suplementario. Se utilizan 12,15 Kgs de amalgama de potasio conteniendo 18,85 gs de potasio (amalgama al 0,147 por ciento de potasio). Se añade, al mismo tiempo que la amalgama, la cantidad estequiométricamente
- 30.- equivalente de ácido clorhídrico para mantener la concen-



tracción de ácido en 1,5 meq/litro. La temperatura es de 20°C y la duración del ensayo es de 90 minutos.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

	Conversión del acrilonitrilo	85,0%
5.-	Conversión del potasio	100%
	Rendimiento en adiponitrilo en razón del acrilonitrilo	78,8%
	Rendimiento en adiponitrilo en razón del potasio	75,7%
	Rendimiento en propionitrilo en razón del acrilonitrilo	11,55%
	Rendimiento en propionitrilo en razón del potasio	22,2%
10.-	Valor de la razón ponderal adiponitrilo/propionitrilo	6,7%
	Hidrógeno gaseoso producido	No determinado

Ejemplo 5.

En este ejemplo se opera con una proporción de acrilonitrilo más fuerte en la mezcla de reacción que en el ejemplo 3.

15.-

La mezcla tratada contiene inicialmente 199 gs de acrilonitrilo (73 por ciento por peso), 5,5 gs de ácido acético glacial, 68 gs de formamida y 2 gs de hidroquinona. La hidrodimerización se efectúa con 10,3 Kgs de amalgama de potasio conteniendo 14,42 gs de potasio (amalgama al 0,140 por ciento de potasio). Se añade, al mismo tiempo que la amalgama, una cantidad estequiométricamente equivalente de ácido acético glacial, de tal manera que la concentración en ácido sea de 10 meq/litro en el curso de la reacción. La operación dura 90 minutos.

20.-

Se obtienen los resultados siguientes:

	Conversión del potasio	100%
	Rendimiento en adiponitrilo con relación al potasio	77,6%
	Rendimiento en propionitrilo con relación al potasio	17,3%
30.-	Valor de la razón ponderal adiponitrilo/propionitrilo	8,85%



Hidrógeno gaseoso producido

0,2%

Ejemplo6.

En este ejemplo se substituye el ácido acético por ácido sulfúrico y se utilizan diversas concentraciones iniciales de acrilonitrilo.

5.-

Se introduce en el reactor una solución conteniendo proporciones variables de acrilonitrilo comercial, de formamida (veáse tabla) y un 1 por ciento de agua. Se hace pasar una amalgama al 0,2 por ciento de potasio. La temperatura se mantiene a 20°C y se añade, al mismo tiempo que la amalgama, ácido sulfúrico concentrado, de manera que se mantenga la concentración de ácido en 10 meq/litro. El sulfato de potasio precipita a medida de su formación y se elimina al final de la operación por filtración.

10.-

15.-

T A B L A

	<u>6a</u>	<u>6b</u>	<u>6c</u>	<u>6d</u>
Mezcla inicial:acrilonitrilo%	25	37,5	49	59
Mezcla inicial:formamida%	74	61,5	50	40
Mezcla inicial: agua %	1	1	1	1
20.- Razón molar potasio/acrilonitrilo	0,87	0,68	0,64	0,57
Conversión del acrilonitrilo%	88	73,7	67	52
Conversión del potasio%	100	100	87,4	65,0
Rendimiento en adiponitrilo con relación al acrilonitrilo%	89	89,2	66,5	48,2
25.- Rendimiento en adiponitrilo con relación al potasio%	90,5	96,8	81,0	83
Rendimiento en propionitrilo con relación al acrilonitrilo%	3	2,1	3,6	9,5
30.- Valor de la razón ponderal adiponitrilo/propionitrilo	28,8	41,3	18	5



Rendimiento en propionitrilo				
con relación al potasio%	6,1	4,6	8,6	27
Hidrógeno gaseoso producido%	0	0	0	0

Ejemplo 7

5.- En este ejemplo, la amalgama de potasio es reemplazada por una amalgama de sodio, y el ácido es ácido sulfúrico.

10.- Se introduce en el reactor una solución conteniendo inicialmente un 40 por ciento de acrilonitrilo comercial, un 55 por ciento de formamida, y un 5 por ciento de agua. Se hace pasar una amalgama al 0,12 por ciento de sodio en tal cantidad que la razón molar sodio/acrilonitrilo sea de 0,63 y se añade al mismo tiempo que el ácido sulfúrico a fin de mantener la concentración de ácido en 10 meq/litro. La temperatura se mantiene a 20°C.

15.- Conversión del acrilonitrilo	61,9%
Conversión del sodio	96,2%
Rendimiento en adiponitrilo en relación con el acrilonitrilo	72,5%
Rendimiento en adiponitrilo con relación al sodio	71,7%
20.- Rendimiento en propionitrilo con relación al acrilonitrilo	5,9%
Rendimiento en propionitrilo con relación al sodio	11,6%
Valor de razón ponderal adiponitrilo/propionitrilo	12,1%
Hidrógeno gaseoso producido	0

Ejemplo 8

25.- En este ejemplo la amida es dimetilformamida.

30.- Se introduce en el reactor una solución conteniendo inicialmente un 10 por ciento de acrilonitrilo comercial un 80 por ciento de dimetilformamida y un 10 por ciento de agua. Se hace pasar una amalgama al 0,2 por ciento de potasio en cantidad tal que la razón molar potasio/acrilonitrilo sea de



1,23 y se añade al mismo tiempo ácido sulfúrico de manera que se mantenga una concentración de ácido de 1 a 2 meq/litro. La operación se hace a 20°C.

	Conversión del acrilonitrilo	93,2%
5.-	Conversión del potasio	75,0%
	Rendimiento en adiponitrilo con relación al acrilonitrilo	74,6%
	Rendimiento en adiponitrilo con relación al potasio	73,5%
	Rendimiento en propionitrilo con relación al acrilonitrilo	9,6%
	Rendimiento en propionitrilo con relación al potasio	19,4%
10.-	Valor de la razón ponderal adiponitrilo/propionitrilo	7,8%
	Hidrógeno gaseoso producido	0

Ejemplo 9

En este ejemplo, la amida es acetamida.

Se introduce en el reactor una solución conteniendo inicialmente 24,4 por ciento de acrilonitrilo, un 59,5 por ciento de acetamida y un 16,6 por ciento de agua. Se hace pasar una amalgama al 0,2 por ciento de potasio en cantidad tal que la razón molar potasio/acrilonitrilo sea de 0,66 y se añade al mismo tiempo ácido sulfúrico concentrado, de manera que se mantenga una concentración de ácido de 3 a 5 meq/litro. El experimento se hace a 20°C.

	Conversión del acrilonitrilo	62%
	Conversión del potasio	93%
	Rendimiento en adiponitrilo con relación al acrilonitrilo	58,5%
25.-	Rendimiento al adiponitrilo con relación al potasio	59,5%
	Rendimiento en propionitrilo con relación al acrilonitrilo	13,8%
	Rendimiento en propionitrilo con relación al potasio	27,8%
	Valor de la razón ponderal adiponitrilo/propionitrilo	4,2%
	Hidrógeno gaseoso producido	0

30.- Ejemplo 10.



En este ejemplo, la amida es p-tolueno-sulfamida, mezclada con dioxano.

- Se introduce en el reactor una solución conteniendo inicialmente un 23 por ciento de acrilonitrilo, un 36,7 por ciento de p-tolueno sulfamida, un 33,9 por ciento de dioxano y un 6,4 por ciento de agua. Se hace pasar una amalgama al 0,2 por ciento de potasio en tal cantidad que la relación molar potasio/acrilonitrilo sea del 0,66 y se añade al mismo tiempo ácido sulfúrico concentrado a fin de mantener una concentración de ácido de 10 meq/litro. La operación se realiza a 20°C.
- | | | |
|------|--|-------|
| 5.- | Conversión del acrilonitrilo | 44,5% |
| | Conversión del potasio | 100% |
| | Rendimiento en adiponitrilo con relación al acrilonitrilo | 40,9% |
| 10.- | Rendimiento al adiponitrilo con relación al potasio | 27,6% |
| | Rendimiento en propionitrilo con relación al acrilonitrilo | 52,8% |
| | Rendimiento en propionitrilo con relación al potasio | 71,5% |
| 15.- | Razón ponderal adiponitrilo/propionitrilo | 0,8 |

Ejemplo 11.

- 20.- Este ejemplo ilustra una forma de explotación continua.

- Se opera introduciendo continuamente en el reactor ya descrito, una solución de alimentación (constituida por un 59 por ciento de formamida, un 40 por ciento de acrilonitrilo y un 1 por ciento de una solución acuosa normal de ácido sulfúrico), la amalgama al 0,2 por ciento de potasio y el ácido sulfúrico destinado a la neutralización del potasio consumido. Se extrae continuamente el mercurio utilizado y la suspensión de reacción al 10 por ciento de sulfato de potasio. La suspensión se filtra en continuo y una porción
- 25.-
- 30.-



determinada del filtrado se somete otra vez al ciclo con las reactivos descritos más arriba, de manera que se mantenga una concentración del 10 por ciento en sulfato de potasio en el reactor y para alcanzar la concentración deseada del acrilonitrilo.

- 5.- La composición del filtrado es del 57,5 por ciento de formamida, del 12,5 por ciento de acrilonitrilo, del 25 por ciento de adiponitrilo, del 0,7 por ciento de propionitrilo, del 1 por ciento de agua, estando constituido el complemento por compuestos de alto punto de ebullición. La concentración de ácido se mantiene automáticamente en 10 meq/litro por medio de una válvula gobernada por un pHmetro; la temperatura es de 18 a 20°C.

Conversión del acrilonitrilo	68,8%
Conversión de potasio	100%

- 15.- Rendimiento en adiponitrilo con relación al acrilonitrilo 89,5%
Rendimiento en adiponitrilo con relación al potasio 89%
Rendimiento en propionitrilo con relación al acrilonitrilo 2,5%
Rendimiento en propionitrilo con relación al potasio 5%
Valor de la razón ponderal adiponitrilo/acrilonitrilo 35,8%

20.- Ejemplo 12.

En este ejemplo, el acrilonitrilo es reemplazado por el acrilato de etilo

Se introduce en el reactor una solución conteniendo inicialmente el 20 por ciento de acrilato de etilo, un 79 por ciento de formamida y un 1 por ciento de agua. Se hace pasar una amalgama al 0,2 por ciento de potasio en cantidad tal que la razón molar potasio/acrilato de etilo sea del 0,945 y se añade al mismo tiempo ácido sulfúrico concentrado, de manera que se mantenga la concentración de ácido en 10 meq/litro. La

- 30.- temperatura es de 20°C.



Conversión del acrilato de etilo 88%
 Conversión del potasio 89,2%
 Rendimiento en adipato de dietilo con relación
 al acrilato de etilo 80,6%
 5.- Rendimiento en adipato de dietilo con relación
 al potasio 75%
 Rendimiento en propionato de etilo: No revelable con
 cromatografía gaseosa.

Ejemplo 13.

10.- Este ejemplo describe la hidrodimerización de una mezcla equimolecular de acrilonitrilo y acrilato de etilo.

Se introduce en el reactor una solución conteniendo inicialmente un 59 por ciento de formamida, un 1 por ciento de agua y un 40 por ciento de una mezcla equimolecular de acrilonitrilo y de acrilato de etilo. Se hace pasar una amalgama al 0,2 por ciento de potasio en cantidad tal que la razón molar potasio/suma de los dos monómeros sea 0,58 y se añade al mismo tiempo ácido sulfúrico concentrado de manera que se mantenga la concentración de ácido en 10 meq/litro. La temperatura es de 20°C.

	<u>Acriloni- trilo</u>	<u>Acrilato de etilo</u>	<u>Potasio</u>
Conversión	55%	65,5%	100%
Rendimiento en adiponitrilo	22,9%		11,5%
25.- Rendimiento en adipato de dietilo		31%	18,5%
Rendimiento en cianopentanoato de etilo	57,3%	48,1%	57%
Rendimiento en propionitrilo	6,7%		6,7%
Rendimiento en propionato de etilo		0	0

Ejemplo 14

30.- El ejemplo describe la hidrodimerización de una

328783

- 20 -



mezcla de acrilonitrilo y de metacrilonitrilo.

- 5.- Se introduce en el reactor una solución conteniendo inicialmente un 59 por ciento de formamida, un 1 por ciento de agua, y un 40 por ciento de una mezcla equimolecular de acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Se hace pasar una amalgama al 0,2 por ciento de potasio en cantidad tal que la razón molar potasio/suma de los dos monómeros sea 0,68 y se añade el mismo tiempo ácido sulfúrico concentrado de manera que se mantenga la concentración de ácido en 10 meq/litro. La temperatura es de 20°C.
- 10.-

	<u>Acrilo-</u> <u>nitrilo</u>	<u>Metacrilo-</u> <u>nitrilo</u>	<u>Potasio</u>
Conversión	98,5%	17%	75%
Rendimiento de adiponitrilo	69,5%		50%
Rendimiento en 2,7-dimetiladiponitrilo	,	rastros	rastros
15.- Rendimiento en 2-metiladiponitrilo	11,7%	67,6%	16,7%
Rendimiento en propionitrilo	0		0
Rendimiento en isobutironitrilo	21,2%		5,3%

Ejemplo 15.

- 20.- Este ejemplo se refiere a la hidromerización del metacrilonitrilo.

- 25.- Se introduce en el reactor una solución conteniendo inicialmente un 74 por ciento de formamida, un 25 por ciento de metacrilonitrilo y un 1 por ciento de agua. Se hace pasar una amalgama al 0,2 por ciento de potasio en cantidad tal que la relación molar potasio consumido/metacrilonitrilo sea de 0,81 y se añade al mismo tiempo ácido sulfúrico concentrado de manera que se mantenga la concentración de ácido en 5 meq/litro por lo menos. La temperatura es de 20°C. El análisis se efectúa por cromatografía en fase gaseosa en la que el



dimetiladiponitrilo aparece en forma de dos cúspides enjimgadas.

	Conversión del metacrilonitrilo	49,3%
	Rendimiento en dimetiladiponitrilo con relación	
5.-	al metacrilonitrilo	49%
	Rendimiento en dimetiladiponitrilo con relación al potasio	29%
	Rendimiento en isobutironitrilo con relación metacrilonitrilo	58,5%
	Rendimiento en isobutironitrilo con relación al potasio	70%
10.-	Valor de la razón ponderal dimetiladiponitrilo/isobutironitrilo	0,82%
	Ejemplo 16.	
	Este ejemplo es una variante del ejemplo 15.	
	Se introduce en el reactor una solución conteniendo	
15.-	inicialmente un 83 por ciento de simetilformamida, un 15 por ciento de metacrilonitrilo y un 2 por ciento de agua. Se hace pasar una amalgama al 0,2 por ciento de potasio, en cantidad tal que la razón molar potasio consumido/acrilonitrilo sea 0,3 y se añade al mismo tiempo ácido sulfúrico	
20.-	concentrado de manera que se mantenga una concentración de ácido inferior a 5 meq/litro. La temperatura es de 40°C.	
	Conversión del metacrilonitrilo	33%
	Rendimiento en dimetiladiponitrilo con relación	
	al metacrilonitrilo	33,5%
25.-	Rendimiento en dimetiladiponitrilo con relación al potasio	36,4%
	Rendimiento en isobutironitrilo con relación al metacrilonitrilo	19,5%
	Rendimiento en isobutironitrilo con relación al potasio	41,8%
	Valor de la razón dimetiladiponitrilo/isobutironitrilo	1,72%



N O T A

En resumen , la presente solicitud recaera' sobre las siguientes reivindicaciones.

- 5.- 1ª.- Procedimiento de hidrodimerización de compuestos acrílicos por la acción de una amalgama de metal alcalino o alcalino-terroso en presencia de un ácido mineral u orgánico, caracterizado porque se opera en un medio reactivo de consistencia líquida comprendiendo el compuesto acrílico, por lo menos una amida y, eventualmente, agua, siendo la concentración del ácido suficientemente débil para evitar la formación de hidrógeno y para limitar la del producto hidrogenado de dicho compuesto acrílico.
- 10.- 2ª.- Procedimiento de hidrodimerización de compuestos acrílicos, según la reivindicación primera, caracterizado porque el producto acrílico se elige entre el acrilonitrilo, el metacrilonitrilo, los ésteres acrílicos y metacrílicos, la acrilamida y la metacrilamida.
- 15.- 3ª.- Procedimiento de hidrodimerización de compuestos acrílicos, según la reivindicación primera, caracterizado porque la hidrodimerización del acrilonitrilo en adiponitrilo se obtiene operando la hidrodimerización en un medio reactivo de consistencia líquida comprendiendo acrilonitrilo, una amida por lo menos, y, eventualmente, agua, siendo la concentración en ácido suficientemente débil para evitar la formación de hidrógeno y para eliminar la del propionitrilo.
- 20.- 4ª.- Procedimiento de hidrodimerización de compuestos acrílicos, según las reivindicaciones primera y tercera, caracterizado porque la concentración del metal alcalino o alcalino-terroso en la amalgama es de 0,01 por
- 25.-
- 30.-



al 0,5 por ciento, en peso.

5ª.- Procedimiento de hidrodimerización de compuestos acrílicos, según las reivindicaciones primera a cuarta, caracterizado porque el metal de la amalgama es potasio.

5.- 6ª.- Procedimiento de hidrodimerización de compuestos acrílicos, según las reivindicaciones primera a quinta, caracterizado porque la razón potasio/compuesto acrílico alcanza todo lo más un valor de 1,5 y, con preferencia 1,1.

10.- 7ª.- Procedimiento de hidrodimerización de compuestos acrílicos, según las reivindicaciones primera a sexta, caracterizado porque la amida se elige entre las amidas de los ácidos carboxílicos substituídos o no sobre hidrógeno, las sulfamidas y las amidas de ácidos minerales.

15.- 8ª.- Procedimiento de hidrodimerización de compuestos acrílicos, según la reivindicación séptima, caracterizado porque la amida es formamida.

20.- 9ª.- Procedimiento de hidrodimerización de compuestos acrílicos, según las reivindicaciones primera a octava, caracterizado porque el ácido se elige entre el ácido acético, el ácido clorhídrico y el ácido sulfúrico.

25.- 10ª.- Procedimiento de hidrodimerización de compuestos acrílicos, según las reivindicaciones primera a novena, caracterizado porque la concentración de ácido en la mezcla de reacción se mantiene entre 0,1 y 100 miliequivalentes por litro de dicha mezcla de reacción.

30.- 11ª.- Procedimiento de hidrodimerización de compuestos acrílicos, según las reivindicaciones primera a décima, caracterizado porque la concentración del compuesto acrílico en la mezcla inicial está comprendida entre el 1 y el 80 por ciento por peso, con preferencia entre el



5 y el 60 por ciento por peso.

5.- 12ª.- Procedimiento de hidrodimerización de compuestos acrílicos, según las reivindicaciones primera a undécima, caracterizado porque la concentración de agua en la mezcla inicial está comprendida entre 0 y 50 por ciento, con preferencia entre el 0 y el 10 por ciento.

10.- 13ª.- Procedimiento de hidrodimerización de compuestos acrílicos, según las reivindicaciones primera a duodécima, caracterizado porque la hidrodimerización se efectúa a una temperatura de 0 a 50°C, con preferencia de 10 a 30°C.

14ª.- PROCEDIMIENTO DE HIDRODIMERIZACION DE COMPUESTOS ACRILICOS.

15.- Según se describe en la presente memoria que consta de veinticuatro folios mecanografiados por una sola cara. Folio sexto, línea doce - deseada - vale.

Madrid, - 6 JUL 1966